

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年9月20日 (20.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/68242 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 20/08, B01D 15/00, C02F 1/28, C08G 64/04, C09D 7/12, 169/00 // C08K 3/22

(TACHIFUJI, Tomoko) [JP/JP]. 岡田 彰 (OKADA, Akira) [JP/JP]; 〒762-0012 香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01958

(22) 国際出願日: 2001年3月13日 (13.03.2001)

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): US.

(30) 優先権データ:
特願2000-070301 2000年3月14日 (14.03.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和化学工業株式会社 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒761-0113 香川県高松市屋島西町305 Kagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 立藤 智子

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

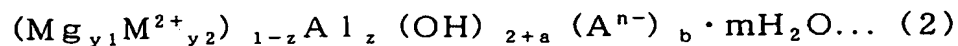
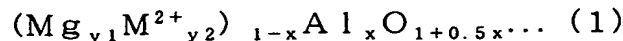
(54) Title: ADSORBENT FOR AROMATIC HYDROXY COMPOUND AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: 芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤およびその利用

(57) Abstract: An adsorbent for aromatic hydroxy compounds which comprises either particles of a composite metal oxide solid solution represented by the following formula (1) $(Mg_{y1}M^{2+}_{y2})_{1-x}Al_xO_{1+0.5x}$, or particles of a hydrotalcite-like composite metal hydroxide represented by the following formula (2) $(Mg_{y1}M^{2+}_{y2})_{1-z}Al_z(OH)_{2+a}(A^{n-})_b \cdot mH_2O$; and a method of removing an aromatic hydroxy compound from a solvent with the adsorbent. With the adsorbent, an aromatic hydroxy compound contained in an aqueous or water-miscible solvent or in an organic solvent can be efficiently removed from the solvent by adsorption.

(57) 要約:

下記式(1)で表される複合金属酸化物固溶体粒子または下記式(2)で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなる芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤およびその吸着剤を利用した溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。



本発明によれば、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性溶媒または有機溶媒から芳香族ヒドロキシ化合物を効率よく吸着除去することができる吸着剤が提供される。



WO 01/68242 A1

明 細 書

芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤およびその利用

発明の詳細な説明

5 発明の属する技術分野

本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤および芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液体媒体から芳香族ヒドロキシ化合物を吸着除去する方法に関する。

従来技術

- 10 酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子およびハイドロタルサイト化合物粒子のような金属酸化物粒子や金属水酸化物粒子は、種々の酸およびアルカリの吸着剤として現在使用されている。しかしこれらの金属酸化物粒子や金属水酸化物粒子は芳香族ヒドロキシ化合物やアミン化合物に対しては、有効な吸着能を示さないか、あるいは吸着能が不十分である。

- 15 芳香族ヒドロキシ化合物の中でもビスフェノールAに代表されるビスフェノール化合物は、ポリカーボネート樹脂およびエポキシ樹脂のようなポリマー原料の他に、可塑性ポリエステル、酸化防止剤および塩化ビニル樹脂安定剤にも使用され、その生産量は世界中で約170万トンを超えるものと考えられる。

- 20 しかし近年、これらの樹脂から溶出するビスフェノールAのような芳香族ヒドロキシ化合物が環境ホルモンとして働き、人体および生態系に極めて有害作用をもたらすことが明らかになってきた。このことから河川や地下水の調査が進み、河川や地下水が芳香族ヒドロキシ化合物によって広く汚染されていることが政府機関により発表するに至っている。さらには水道水からも芳香族ヒドロキシ化合物が検出されたという報告もされている。

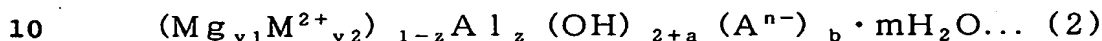
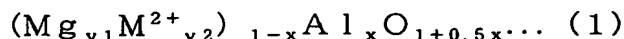
- 25 しかしながら、現在この溶出した芳香族ヒドロキシ化合物を有機溶媒中から除去する効果的方法および吸着剤等は報告されていない。

発明が解決しようとする課題

本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水または有機溶媒中から芳香族ヒドロキシ化合物を効果的に吸着し除去しうる吸着剤およびその利用を提供することを目的とする。

5 課題を解決するための手段

本発明によれば、下記式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子または下記式（２）で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなる芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤が提供される。



但しこれら式中、 M^{2+} は Zn^{2+} および／または Ca^{2+} の２価の金属イオンを示し、 A^{n-} は n 価のアニオンを示し、 y_1 、 y_2 、 x 、 z 、 a 、 b および m は下記条件を満足する。

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$15 \quad 0 < y_1 \leq 1$$

$$0.1 < x < 0.5$$

$$0.1 < z < 0.5$$

$$z = a + nb$$

$$a > 0.1z$$

$$20 \quad 0 \leq b < z/n$$

$$0 \leq m < 2$$

また本発明によれば、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性溶媒または有機溶媒と、前記本発明の吸着剤とを接触せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着せしめることを特徴とする前記溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法が提
25 供される。

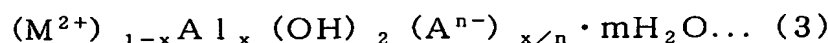
以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明における前記吸着剤による芳香族ヒドロキシ化合物の吸着メカニズムは明らかでないが、本発明者らは、下記に説明するように、芳香族ヒドロキシ化合

物および吸着剤の解離定数の差によるイオン交換によるものと推定している。

先ず本発明者らは、芳香族ヒドロキシ化合物の選択的吸着剤の開発のために芳香族ヒドロキシ化合物の解離定数（ pK_a ）値の高さに着目した。一方下記式

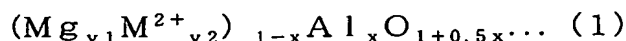
（３）で表される公知の代表的ハイドロタルサイト化合物は、アニオン（ A^{n-} ）
 5 $^-$ ）として通常 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- および CH_3COO^- からなる群から選ばれた少なくとも一種のアニオンを一定量以上含有している。そのため式（３）の代表的なハイドロタルサイト化合物は、そのアニオンによる共役酸のために、芳香族ヒドロキシ化合物と比べるとかなり強い酸である。従って、芳香族ヒドロキシ化合物が解離して、ハイドロタルサイト化合物のアニオン（ A^{n-} ）
 10 $^-$ ）とイオン交換するのは難しいと推測される（事実、後述の比較例１および２によってもこの推測は正しいものと考えられる）。



（但し式中、 M^{2+} は Mg^{2+} および／または Zn^{2+} 等の２価金属イオンを示し、 A^{n-} は n 価のアニオンで CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- および CH_3COO^- よりなる群から選ばれた少なくとも一種を示す。さらに x は $0.1 < x < 0.5$ 、
 15 m は正の数である。）

また代表的な前記式（３）のハイドロタルサイト化合物粒子は、その結晶表面に炭酸ガスが吸着されていることもハイドロタルサイト化合物粒子が芳香族ヒドロキシ化合物を吸着できない他の原因となっているものと推測される。

20 そこで本発明者らは芳香族ヒドロキシ化合物の吸着を阻害するアニオンを可能な限り除去するために、式（３）のハイドロタルサイト化合物粒子を焼成して得られる下記式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子に着目した。



但し式中、 M^{2+} は Zn^{2+} および／または Ca^{2+} の２価の金属イオンを示し、 y_1 、 y_2 および x は下記条件を満足するものとする。
 25

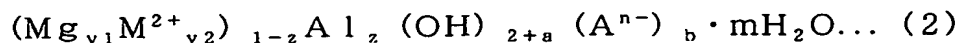
$$y_1 + y_2 = 1$$

$$0 < y_1 \leq 1 \quad (\text{好ましくは } 0.5 < y_1 \leq 1)$$

$$0.1 < x < 0.5 \quad (\text{好ましくは } 0.2 \leq x \leq 0.4)$$

前記式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子を、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性または有機溶媒と接触させたところ、芳香族ヒドロキシ化合物が効率的に前記固溶体粒子に吸着されることが見出された。

さらに本発明者らは、前記式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子を水
5 和して得ることができる下記式（２）で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物の粒子も同様に芳香族ヒドロキシ化合物の吸着能が優れていることが見出された。



但し式中、 M^{2+} 、 y_1 および y_2 は前記式（１）と同じ定義を有し、 A^{n-} は n 価
10 のアニオン、好ましくは CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- および CH_3COO^- からなる群から選ばれた少なくとも一種のアニオンを示す。

また z 、 a 、 b および m は下記条件を満足する。

$$0.1 < z < 0.5 \text{ (好ましくは } 0.2 \leq z \leq 0.4 \text{)}$$

$$z = a + nb$$

$$15 \quad a > 0.1z \text{ (好ましくは } a > 0.5z \text{)}$$

$$0 \leq b < z/n \text{ (好ましくは } 0 \leq b < 0.5z/n \text{)}$$

$$0 \leq m < 2 \text{ (好ましくは } 0 \leq m \leq 1 \text{)}$$

前記式（２）のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子はその化学式から
見れば、前記式（３）のハイドロタルサイト化合物に比べてアニオン（ A^{n-} ）
20 の含有量がかかなり減少した化合物である。

本発明の前記式（１）および（２）で表される化合物の粒子よりなる吸着剤は、
BET法による比表面積が $10 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲を有するものが有利である。比表面積が大きいと、吸着後濾過速度が遅くなる傾向になる。しかし吸着剤の形状を、粉体を造粒して成形することによ
25 り濾過速度の低下は解消することができる。

本発明における式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子は、例えば前記式（３）で表されるハイドロタルサイト化合物、殊にそのアニオン（ A^{n-} ）が炭酸アニオン（ CO_3^{2-} ）であるハイドロタルサイト化合物を $400 \sim 900^\circ\text{C}$

の温度で焼成することによって製造することができる。この温度より高い温度で焼成すると、得られた複合金属酸化物固溶体粒子の吸着特性が低下するばかりでなく、その固溶体を水和して式（２）のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子を製造する場合、その反応がスムーズに進行しないことがある。

- 5 式（２）で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子は、前述したように式（３）のハイドロタルサイト化合物粒子を４００～９００℃で焼成して、式（１）の複合金属酸化物固溶体粒子を得、次いで水中で水和させることにより製造することができる。また特公昭５１－６０４０号公報に記載された方法によっても合成することができる。式（２）のハイドロタルサイト様複合金属水酸化
- 10 物粒子の製造においては、その反応系は炭酸もしくは炭酸ガスをできる限り含まないことが望ましい。なぜなら、ハイドロタルサイト様複合水酸化物粒子の構造中にアニオンとして炭酸イオンが混入したり、結晶表面に CO_2 が吸着することにより吸着能が落ちてしまうからである。

- しかしハイドロタルサイト様複合水酸化物粒子のフェノール類吸着能は強いので、ハイドロタルサイト様複合水酸化物粒子そのものが含まれていれば他のアニオンが多少含まれていても使用上特に支障はない。
- 15

本発明の吸着剤である金属複合酸化物固溶体粒子も同様に焼成後、炭酸ガス表面吸着を進行させないように保存することが望ましい。

- 本発明の吸着剤の粒子は、種々の形態で吸着に利用することができる。すなわち、これら吸着剤粒子は、前述した焼成または水和によって調製した場合、通常微粉末もしくは平均粒径が３０～２００ μm の球状の粉末で得られる。これら粉末はそのまま吸着剤として利用することができる。また粒子を造粒することにより、平均径が０．７～３mmの顆粒状またはペレット状の吸着剤としても利用することができる。また吸着剤は、そのままの形態で使用することもでき、またカラムに充填して、そのカラム中に、芳香族ヒドロキシ化合物を含む溶媒を流通させてもよい。
- 20
- 25

本発明の吸着剤は、前記複合金属酸化物粒子またはハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなり、これら粒子そのものであってもよく、結合剤により

造粒されたものであってよい。吸着剤は、これら粒子を重量で50%以上、好ましくは70%以上含有するのが望ましく、特に80%以上含有するのが好ましい。

本発明者らの知見によれば、芳香族ヒドロキシ化合物を含む有機溶媒から芳香族ヒドロキシ化合物を吸着除去するには、式(1)の複合金属酸化物固溶体粒子

5 よりも式(2)のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子の方が好ましい。

式(1)の複合金属酸化物固溶体粒子の場合、その添加量を増やすことにより有機溶媒中に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物の濃度を10ppm程度まで下げることは可能であるが、それ以下の数ppm以下になると吸着除去することは困難である。それに比べて、式(2)のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子

10 は式(1)の複合金属酸化物固溶体粒子に比べてより少ない添加量で有機溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物をほぼ完全に吸着除去できる。

しかし、芳香族ヒドロキシ化合物を含む溶媒が水性溶媒の場合、接触吸着反応時に複合金属酸化物固溶体粒子の一部が水和されハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子に変化するため、複合金属酸化物固溶体粒子の添加でも完全に芳香

15 族ヒドロキシ化合物を吸着除去することは可能である。

かくして本発明によれば、溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の吸着除去方法の好ましい態様として、下記(a)および(b)の方法が例示される。

(a) 芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性溶媒と式(1)または(2)で示される吸着剤とを接触せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着剤に吸着せしめることを特徴とする該水性溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

20 (b) 芳香族ヒドロキシ化合物を含有する有機溶媒と式(2)で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物よりなる吸着剤と接触せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着剤に吸着せしめることを特徴とする前記溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

25 本発明の吸着の対象となる芳香族ヒドロキシ化合物としては、好ましくはモノヒドロキシ化合物あるいはジヒドロキシ化合物であり、具体的にはポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂またはポリエステル樹脂の合成のための原料もしくは末端封止剤として使用される化合物である。その例としてはフェノールまたはビス

フェノールが挙げられる。これらはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基などの置換基を有していてもよい。ビスフェノールとしては $\text{HO}-\text{PH}-\text{Z}-\text{PH}-\text{OH}$ で示される化合物が挙げられる（ここでPHは1, 4-フェニレン基であり、Zは直接結合基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基およびそれぞれ

5 炭素数30以下のアルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキリデン基、シクロアルキレン基もしくはフェニル置換アルキレン基を示す）。代表的なビスフェノールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が挙げられる。

本発明において、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する有機溶媒を形成する“有機溶媒”としては、例えば(i)メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールのような低級アルコール、(ii)ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキソシランのようなエーテル、(iii)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびアセトフェノン

10 のようなケトン、(iv)ヘキサン、ヘプタンおよびオクタンのような脂肪族炭化水素、(v)ベンゼン、クロロベンゼン、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素、(vi)酢酸エチル、酢酸プロピルおよび高級脂肪酸エステル(例えばグリセリド)のようなエステル、(vii)ピリジン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドのような含窒素化合物および(viii)アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリルが挙げられる。これら有機溶媒は一種でもまた二

20 種以上の混合物であってもよい。一方有機溶媒は、全溶媒中60重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上が有機溶媒であればよく、水を少割合含有していてもよい。また水性溶媒は、全溶媒中水を60重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上含有していればよく、有機溶媒を少割合含有していてもよい。

25 本発明の吸着剤を使用して溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物を吸着除去する方法としては、通常のそれ自体公知の吸着手段が採用できる。例えば溶媒中に吸着剤を添加し攪拌した後、吸着剤を濾別する方法がある。また吸着剤をカラムに充填した後、溶媒をそのカラムに流通させる方法であってもよい。カラムを使用す

る場合、炭酸ガスの吸着による吸着率の低下を防ぐための手段を採用することが望ましい。すなわち例えば有機溶媒中に吸着剤粒子を懸濁させて直ちにカラム中に充填する方法や顆粒状（またはペレット状）の吸着剤をカラムに充填した後、直ちに有機溶媒を流通させる方法がある。また吸着剤を脱炭酸した水性溶媒中に懸濁させ直ちにカラム中に充填する方法や顆粒状（またはペレット状）の吸着剤をカラムに充填した後、直ちに脱炭酸した水性溶媒を流通させる方法がある。

吸着操作は、温度は特に制限されないが、通常 0～150℃、好ましくは 20～100℃の温度で実施することができる。温度が高い方が一般に処理時間が短い。

- 10 吸着操作後、芳香族ヒドロキシ化合物を吸着した吸着剤は、例えば 400～900℃で焼成し、必要に応じて水和することによって本発明の吸着剤として再利用することが可能である。

- 前記した本発明によれば、芳香族ヒドロキシ化合物を原料として合成された合成樹脂の製造工程において得られた溶液中の芳香族ヒドロキシ化合物の分離・回収を選択的かつ効果的に実施することができる。

- 20 本発明者らは、前記式（1）の複合金属酸化物粒子および式（2）のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子が芳香族ヒドロキシ化合物を吸着する特性が優れていることに着眼し、他の利用を検討した。その結果、芳香族ヒドロキシ化合物を原料として合成された合成樹脂または塗料中に、本発明の吸着剤を配合すると、未反応原料として残存するかあるいは分解により発生した芳香族ヒドロキシ化合物が効果的に吸着されることが見出された。すなわち、芳香族モノヒドロキシ化合物が含有される合成樹脂または塗料中に本発明の吸着剤を配合すると、合成樹脂または塗料からの有害な芳香族ヒドロキシ化合物の溶出あるいは揮散が抑制されることが見出された。

- 25 本発明によれば、芳香族ヒドロキシ化合物を原料として合成された合成樹脂または塗料に前記本発明の吸着剤を配合した樹脂組成物または塗料組成物が提供される。

合成樹脂または塗料中に配合される吸着剤は、式（1）の複合金属酸化物粒子

よりも、式(2)のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなるものの方が、吸着特性および樹脂(または塗料)に対する安定性の点で好ましい。前記合成樹脂としては、ビスフェノール A を原料として合成されたポリカーボネート樹脂あるいはエポキシ樹脂が適当である。吸着剤は合成樹脂または塗料 100 重量部当たり 0.01~10 重量部、好ましくは 0.05~5 重量部の割合で配合される。

発明の実施の形態

以下の実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- 10 BET比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を有し化学式 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55 \text{H}_2\text{O}$ で表される炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト粒子を 550°C で 2 時間焼成して、BET比表面積 $202 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する複合金属水酸化物固溶体粒子 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15}$ を得た。

実施例 2

- 15 実施例 1 で得られた複合金属水酸化物固溶体粒子およびその約 10 倍重量の脱炭酸水を密閉容器に入れ、恒温槽中で 30°C 一晩振とうして再水和反応を行った。これを脱水、乾燥して BET比表面積 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_{2.2}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 0.65 \text{H}_2\text{O}$ を得た。この式中の炭酸イオンは脱水、乾燥の過程で空気中の CO_2 が混入したものである。
- 20

実施例 3

- BET比表面積 $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、化学式 $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ で表される炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト粒子を 550°C で 2 時間焼成して、BET比表面積 $143 \text{ m}^2/\text{g}$ の複合金属水酸化物固溶体粒子 $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{1.125}$ を得た。
- 25

実施例 4

実施例 3 で得られた複合金属水酸化物固溶体粒子およびその約 10 倍重量の脱炭酸水を密閉容器に入れ、恒温槽中で 30°C 一晩振とうして再水和反応を行った。

これを脱水、乾燥してBET比表面積 $31 \text{ m}^2/\text{g}$ のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子 $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_{2.17}(\text{CO}_3)_{0.042} \cdot 0.7 \text{ H}_2\text{O}$ を得た。この式中の炭酸イオンは脱水、乾燥の過程で空気中の CO_2 が混入したものである。

5 実施例 5

BET比表面積 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、化学式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ で表される亜鉛含有炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト粒子を 550°C で2時間焼成して、BET比表面積 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ の複合金属酸化物固溶体粒子 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{1.165}$ を得た。

10 実施例 6

実施例 5 で得られた複合金属酸化物固溶体粒子およびその約 10 倍重量の脱炭酸水を密閉容器に入れ、恒温槽中で 30°C 一晩振とうして再水和反応を行った。

これを脱水、乾燥してBET比表面積 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ の亜鉛含有ハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_{2.22}(\text{CO}_3)_{0.06} \cdot 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ を得た。この式中の炭酸イオンは脱水、乾燥の過程で空気中の CO_2 が混入したものである。

15

比較例 1

実施例 1 の原料であるBET比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、化学式 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55 \text{ H}_2\text{O}$ で表される炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト。

20

比較例 2

実施例 5 の原料であるBET比表面積 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の次式 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.17}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ で表される亜鉛含有炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト。

25 比較例 3

BET比表面積 $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、化学式 $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ で表される亜鉛型炭酸アニオンを有するハイドロタルサイト粒子を 550°C で2時間焼成して、BET比表面積 $121 \text{ m}^2/\text{g}$ の複合金属酸化

物固溶体粒子 $Zn_{0.67}Al_{0.33}O_{1.165}$ を得た。

比較例 4

比較例 3 で得られた複合金属酸化物固溶体粒子およびその約 10 倍重量の脱炭酸水を密閉容器に入れ、恒温槽中で 30℃一晩振とうして再水和反応を行った。

- 5 これを脱水、乾燥して BET 比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ の亜鉛型ハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子 $Zn_{0.67}Al_{0.33}(\text{OH})_{2.22}(\text{CO}_3)_{0.06} \cdot 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ を得た。この式中の炭酸イオンは脱水、乾燥の過程で空気中の CO_2 が混入したものである。

比較例 5

- 10 BET 比表面積 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、化学式 $Ca_{4.76}Al_2(\text{OH})_{13.2}(\text{NO}_3)_{1.7}(\text{CO}_3)_{0.31} \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$ の粒子を用いた。

比較例 6

BET 比表面積 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の水酸化マグネシウム粒子を 550℃で 2 時間焼成して、BET 比表面積 $89 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マグネシウム粒子を得た。

- 15 比較例 7

試薬 $Ca(\text{OH})_2$ 粒子を 550℃で 2 時間焼成して、BET 比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化カルシウム粒子を得た。

比較例 8

- 20 石津製薬（株）製活性炭（粒状）を粉碎し 100 メッシュ篩過した。この活性炭の BET 比表面積は $443 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 9

二村化学（株）製タイコー活性炭（顆粒状）をそのまま用いた。この活性炭の BET 比表面積は $449 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

- 25 実施例 1～6 および比較例 1～9 で得られた吸着剤の芳香族ヒドロキシ化合物の吸着能を評価するため、以下に示す（I）ビスフェノール A の吸着テスト、（II）フェノールの吸着テストおよび（III）ノニルフェノールの吸着テストを行った。

（I）ビスフェノール A の吸着テスト

300ml容共栓付き三角フラスコに100ppmまたは500ppmのビスフェノールA（BPA）溶液40gと吸着剤0.4g（1wt%対ビスフェノールA溶液）を加え、40℃で1時間120rpm振とうした。その後濾別し、吸光度計で濾液の280nm付近の吸収（溶媒がエタノールの場合280nm、150wt%エタノール+90wt%イオン交換水の場合277nm）を測定することによりビスフェノールAの濃度を求めた。なおビスフェノールA溶液は溶媒がエタノール（有機溶媒）と10wt%エタノール+90wt%イオン交換水（水性溶媒）の二種用意した。その結果を下記表1に示した。

10 なお、表中、吸着率は、溶媒中のBPAに対する吸着剤に吸着されたBPAの割合（%）を示す。

表1

吸着剤	有機溶媒中 BPA 吸着率(%)		水性溶媒中 BPA 吸着率(%)	
	BPA 初期濃度 100ppm	BPA 初期濃度 500ppm	BPA 初期濃度 100ppm	BPA 初期濃度 500ppm
実施例 1	36.8	17.7	100	100
実施例 2	100	87.8	100	73.4
実施例 3	13.3	5.9	100	100
実施例 4	91.3	88.7	96.4	80.6
実施例 5	5.9	1.7	100	99.1
実施例 6	78.4	48.1	98.4	67.1
比較例 1	0.7	0	1.3	0
比較例 2	0	0	0	0
比較例 3	0.2	0	57.2	46.2
比較例 4	0	0	39.1	19.2
比較例 5	0	0	*	*
比較例 6	8.5	8.0	41.9	67.8
比較例 7	24.0	10.7	*	*
比較例 8	5.5	5.3	100	96.1
比較例 9	0	0	90.9	84.3

15 *…Ca 含有物は水系では BPA と水溶性の塩を生成するため BPA 吸着目的での使用は不可能

(II) フェノール (PH) の吸着テスト

フェノール (PH) の吸着テストは上述のビスフェノールAの吸着テスト方法においてビスフェノールAをフェノールに変え、また吸光度測定波長を273.

5 nmにして定量した以外は同様の操作手順で行った。その結果を下記表2に示

5 した。

表 2

吸着剤	有機溶媒中PH吸着率 (%)	
	PH初期濃度 100ppm	PH初期濃度 500ppm
実施例 2	99.4	94.6
比較例 8	25.6	13.5

10 (III) ノニルフェノール (NP) の吸着テスト

ノニルフェノール (NP) の吸着テストは上述のビスフェノールAの吸着テスト方法においてビスフェノールAをノニルフェノールに変え、また吸光度測定波長を277. 5 nmにして定量した以外は同様の操作手順で行った。その結果を下記表3に示した。

15

表 3

吸着剤	有機溶媒中NP吸着率 (%)	
	NP初期濃度 20ppm	NP初期濃度 100ppm
実施例 1	13.3	8.2
実施例 2	36.9	28.0
比較例 8	0	4.3

(IV) エポキシ樹脂からのビスフェノールAの溶出テスト

20 樹脂中でのビスフェノールAの吸着効果を調べるために、ビスフェノールAを

樹脂加工時に少量添加したサンプルを調製して以下の溶出テストを行った。

(1) エポキシ樹脂サンプルの調製

材料；(a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製；エピコート828）

5 (b) エポキシ硬化剤（新日本理化製：リカシッドMH-700；ヘキサヒドロフタル酸無水物）

(c) エポキシ硬化促進剤（広栄化学製；ジメチルベンジルアミン）

(d) ビスフェノールA（和光純薬製 一級）

(e) 吸着剤（実施例2のハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子）

10

配合組成；

材料の種類	サンプル① (Blank)	サンプル② (吸着剤配合)
(a) エピコート828	100phr	100phr
(b) リカシッドMH-700	80phr	80phr
(c) ジメチルベンジルアミン	1phr	1phr
(d) ビスフェノールA	0.2phr	0.2phr
(e) 吸着剤	—	1phr

サンプルの調製

上記配合組成を室温で30分間攪拌した後、直径5mmの点状に落として前硬化（110℃×2時間）引続き後硬化（150℃×3時間）を行った。このエ

15 ポキシ樹脂のチップそれぞれ1gを溶出テストサンプルに使用した。

(2) ビスフェノールAの溶出テスト

100ml容共栓付き三角フラスコにエポキシ樹脂チップ1gとエタノール10gを入れたものを40℃に設定した恒温槽に5日間浸した。5日後軽く振り混

20 ぜてから上澄み液に溶出したビスフェノールAを吸光度計により測定した。その結果を下表に示した。

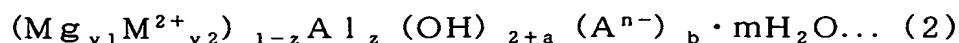
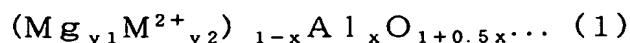
	上澄み中のB P A濃度 (ppm)
サンプル①	877.0
サンプル②	332.1

発明の効果

- 本発明によれば芳香族ヒドロキシ化合物を含む水性または有機溶媒から、芳香
- 5 族ヒドロキシ化合物を効率よく吸着除去することの可能な吸着剤を提供できる。
- とりわけ水が全く存在しない有機溶媒中でも芳香族ヒドロキシ化合物を効果的に吸着除去することが可能となった。

請求の範囲

1. 下記式（１）で表される複合金属酸化物固溶体粒子または下記式（２）で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなる芳香族ヒドロキシ化合物の吸着剤。



但しこれら式中、 M^{2+} は Zn^{2+} および／または Ca^{2+} の２価の金属イオンを示し、 A^{n-} は n 価のアニオンを示し、 y_1 、 y_2 、 x 、 z 、 a 、 b および m は下記

- 10 条件を満足する。

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$0 < y_1 \leq 1$$

$$0.1 < x < 0.5$$

$$0.1 < z < 0.5$$

15 $z = a + nb$

$$a > 0.1z$$

$$0 \leq b < z/n$$

$$0 \leq m < 2$$

- 20 2. 上記式（２）中 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- および CH_3COO^- からなる群から選ばれた少なくとも一種のアニオンである請求項１記載の吸着剤。

3. 粒子が、粒子状、粉末状、顆粒状またはペレット状の形態を有する請求項１記載の吸着剤。

4. BET法による比表面積が $10 \sim 250 m^2/g$ である粒子よりなる請求項１記載の吸着剤。

5. 上記式(1)で表される複合金属酸化物固溶体粒子および／または上記式(2)で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子の含有量が少なくとも50重量%である請求項1記載の吸着剤。

5

6. 芳香族ヒドロキシ化合物が、フェノール、アルキル置換フェノール、ニトロフェノールおよびビスフェノールAなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の吸着剤。

10 7. 前記式(1)および(2)において、 y_1 、 y_2 、 x および z は下記条件を満足する請求項1記載の吸着剤。

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$0.5 < y_1 \leq 1$$

$$0.2 \leq x \leq 0.4$$

15 $0.2 \leq z \leq 0.4$

8. 前記式(2)において、 a 、 b 、 n および m は下記条件を満足する請求項1記載の吸着剤。

$$z = a + nb$$

20 $a > 0.5z$

$$0 \leq b < 0.5z/n$$

$$0 \leq m \leq 1$$

25 9. 請求項1記載の式(1)で表される複合金属水酸化物固溶体粒子を充填した、芳香族ヒドロキシ化合物を吸着除去するためのカラム。

10. 請求項1記載の式(2)で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子を充填した、芳香族ヒドロキシ化合物を吸着除去するためのカラム。

1 1. 芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性溶媒または有機溶媒と、請求項 1 記載の吸着剤とを接触せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着剤に吸着せしめることを特徴とする前記溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

5

1 2. 水性溶媒は、水を少なくとも 60 重量%含有する溶媒である請求項 9 記載の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

1 3. 芳香族ヒドロキシ化合物を含有する水性溶媒と、請求項 1 記載の吸着剤と
10 を接触せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着剤に吸着せしめることを特徴とする該水性溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

1 4. 芳香族ヒドロキシ化合物を含有する有機溶媒と、請求項 1 記載の式
(2) で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物よりなる吸着剤と接触
15 せしめ、該芳香族ヒドロキシ化合物を吸着剤に吸着せしめることを特徴とする前記溶媒中の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

1 5. 有機溶媒は、低級アルコール、エーテル、ケトンおよび芳香族炭化水素からなる群から選択された少なくとも一種の有機溶媒を少なくとも 60 重量%含有
20 する溶媒である請求項 1 1、1 3 または 1 4 記載の芳香族ヒドロキシ化合物の除去方法。

1 6. 芳香族ヒドロキシ化合物を原料として合成された合成樹脂または塗料に、請求項 1 記載の吸着剤を配合した樹脂組成物または塗料組成物。

25

1 7. 合成樹脂または塗料 100 重量部当たり、該吸着剤を 0.01～1.0 重量部の割合で配合した請求項 1 6 記載の樹脂組成物または塗料組成物。

18. 吸着剤は、請求項1記載の式(2)で表されるハイドロタルサイト様複合金属水酸化物粒子よりなる吸着剤である請求項16記載の樹脂組成物または塗料組成物。
- 5 19. 合成樹脂は、ビスフェノールAを原料として合成されたポリカーボネート樹脂またはエポキシ樹脂である請求項16記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J20/08, B01D15/00, C02F1/28, C08G64/04, C09D7/12,
C09D169/00//C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J20/08, B01D15/00, C02F1/28, C08G64/04, C09D7/12,
C09D169/00, C08K3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-24658, A (Kaisui Kagaku Kenkyusho), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; page 3, Column 4, lines 19 to 23; example 1 (Family: none)	1-3, 5-10
X	JP, 11-286899, A (TOAGOSEI CO., LTD.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; page 3, Column 4, line 11 to page 3, Column 3, line 38 (Family: none)	1-3, 5-8
X	US, 4547620, A (Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.), 15 October, 1985 (15.10.85), Claim; Column 5, lines 46 to 48, Column 6, lines 57 to 68 & EP, 118092, A1 & DE, 3466875, G & JP, 59-157035, A	1-10
X	JP, 7-62215, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 07 March, 1995 (07.03.95), page 2, Column 2, lines 40 to 48; page 4, Column 5, lines 6 to 22 (Family: none)	16-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2001 (25.05.01)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US, 4458030, A (Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.), 03 July, 1984 (03.07.84), Claim; Column 2, line 13 to Column 3, line 12; Column 4, lines 45 to 50; Column 5, lines 18 to 27; table 1 & JP, 58-214338, A	1-8, 11-13 9, 10
X Y	JP, 53-5633, B1 (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 01 March, 1978 (01.03.78), Claims; page 4, Column 8, line 28 to page 5, Column 9, line 13; page 5, Column 9, line 37 to page 5, Column 10, line 41; page 6, Column 12, lines 15 to 25; table 5 & JP, 49-18789, A	1-3, 5-8, 11, 14, 15 5, 9, 10, 12, 13
X Y	M.A. Ulibarri et al., "Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water.", Applied Clay Science, Vol. 10, No. 1, (1995), pp.131 - 145	1-3, 5, 6-8 4, 9-14
X Y	US, 5378367, A (Aluminum Company of America), 03 January, 1995 (03.01.95), Claim; Column 1, lines 65 to Column 2, line 26; Column 3, line 1 to Column 4, line 13; Column 4, line 43 to Column 6, line 39; table (Family: none)	1-13 14, 15
A	JP, 48-33660, A (Nippon Gas Kagaku Kogyo K.K.), 11 May, 1973 (11.05.73), entire description (Family: none)	1-19
A	JP, 5-38493, A (Hidehiro TAMAOKI), 19 February, 1993 (19.02.93), entire description (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01958

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The compound represented by the formula (1) or (2) shown in claim 1 is not novel and there is no novel common technical feature. Consequently, claim 1 does not satisfy the requirement of unity of invention. Furthermore, there is no novel technical feature common to claims 9 and 10, claims 11 to 15, and claims 16 to 19. Therefore, claims 9 and 10, claims 11 to 15, and claims 16 to 19 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 01/01958

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B 01 J 20/08, B 01 D 15/00, C 02 F 1/28, C 08 G 64/04, C 09 D 7/12,
C 09 D 169/00//C 08 K 3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B 01 J 20/08, B 01 D 15/00, C 02 F 1/28, C 08 G 64/04, C 09 D 7/12,
C 09 D 169/00, C 08 K 3/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2001

日本国登録実用新案公報 1994-2001

日本国実用新案登録公報 1996-2001

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 2000-24658, A (株式会社海水化学研究所) 25.1月.2000 (25.01.00) 特許請求の範囲、第3頁第4欄第19-23行、実施例1 (ファミリーなし)	1-3, 5-10
X	JP, 11-286899, A (東亜合成株式会社) 19.10月.1999 (19.10.99) 特許請求の範囲、第3頁第4欄第11行一同頁第3欄第38行 (ファミリーなし)	1-3, 5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.05.01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

電話番号 03-3581-1101 内線 3468



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4547620, A (Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.) 15. Oct. 1985 (15.10.85) Claim, Column 5, Line 46 - 48, Column 6, Line 57 - 68 & EP, 118092, A1 & DE, 3466875, G & JP, 59-157035, A	1-10
X	JP, 7-62215, A (三菱化学株式会社) 7.3月.1995 (07.03.95) 第2頁第2欄第40-48行、第4頁第5欄第6-22行 (ファミリーなし)	16-19
X Y	US, 4458030, A (Kyowa Chemical Industry Co. Ltd.) 3. Jul. 1984 (03.07.84) Claim, Column 2, Line 13 - Column 3, Line 12, Column 4, Line 45 - 50, Column 5, Line 18 - 27, Table 1 & JP, 58-214338, A	1-8, 11-13 9, 10
X Y	JP, 53-5633, B1 (協和化学工業株式会社) 1.3月.1978 (01.03.78) 特許請求の範囲、第4頁第8欄第28行-第5頁第9欄第13行、第5頁第9欄第37行-同頁第10欄第41行、第6頁第12欄第15-25行、第5表 & JP, 49-18789, A	1-3, 5-8, 11, 14, 15 5, 9, 10, 12, 13
X Y	M. A. Ulibarri et al., "Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water.", Applied Clay Science, Vol. 10, No. 1, (1995), pp.131 - 145	1-3, 5, 6-8 4, 9-14
X Y	US, 5378367, A (Aluminum Company of America) 3. Jan. 1995 (03.01.95) Claim, Column 1, Line 65 - Column 2, Line 26, Column 3, Line 1 - Column 4, Line 13, Column 4, Line 43 - Column 6, Line 39, Table (ファミリーなし)	1-13 14, 15
A	JP, 48-33660, A (日本瓦斯化学工業株式会社) 11.5月.1973 (11.05.73) 明細書全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP, 5-38493, A (玉置 英裕) 19.2月.1993 (19.02.93) 明細書全文 (ファミリーなし)	1-19

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に記載された式(1)または式(2)の化合物は新規ではなく、共通する新規な技術的特徴が存在しないから、請求項1は単一性が欠如している。また、請求項9-10、請求項11-15、請求項16-19との間にも共通する新規な技術的特徴が存在しないから、請求項9-10と請求項11-15と請求項16-19は、単一性が欠如している。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。